

EPOXY RESIN COMPOSITION

Publication number: JP6306084

Publication date: 1994-11-01

Inventor: SHIOBARA TOSHIO; FUTATSUMORI KOJI; ARAI KAZUHIRO; DOBASHI KAZUO; WAKAO MIYUKI

Applicant: SHINETSU CHEMICAL CO

Classification:

- **International:** *C07F7/08; C07F7/21; C08G59/20; C08G59/40; C08L83/04; C08L83/06; H01L23/29; H01L23/31; C07F7/00; C08G59/00; C08L83/00; H01L23/28; (IPC1-7): C07F7/08; C07F7/21; C08L83/04; C08L83/06*

- **European:**

Application number: JP19930123581 19930427

Priority number(s): JP19930123581 19930427

Report a data error here

Abstract of JP6306084

PURPOSE:To obtain the composition consisting of a specific epoxy-modified silicone and a specific modified silicone and capable of providing a cured product having excellent thin film curing properties and excellent in cracking resistance and solvent resistance. **CONSTITUTION:**The objective composition consists of (A) an epoxy-modified silicone of formula I [R is monovalent hydrocarbon; R<1> is organic group containing an aromatic ring and an epoxy group and has at least ≥ 2 epoxy groups in one molecule; $0 < (a) < 3$, $0 < (b) < 3$ and $0 < (a+b) < 4$] and (B) a modified silicone of formula II [R<2> is an organic group containing an acid anhydride group, a phenolic hydroxyl group or an amino group and has at least ≥ 2 R<2> groups in one molecule; $0 < (c) < 3$, $0 < (d) < 3$ and $0 < (c+d) < 4$] as a curing agent.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-306084

(43)公開日 平成6年(1994)11月1日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 7 F 7/08	S	8018-4H		
		8018-4H		
C 0 8 L 83/04				
83/06	L R Z	8319-4 J		

審査請求 未請求 請求項の数1 F D (全 15 頁)

(21)出願番号	特願平5-123581	(71)出願人	000002060 信越化学工業株式会社 東京都千代田区大手町二丁目6番1号
(22)出願日	平成5年(1993)4月27日	(72)発明者	塩原 利夫 群馬県碓氷郡松井田町大字人見1番地10 信越化学工業株式会社シリコン電子材料 技術研究所内
		(72)発明者	ニッ森 浩二 群馬県碓氷郡松井田町大字人見1番地10 信越化学工業株式会社シリコン電子材料 技術研究所内
		(74)代理人	弁理士 小島 隆司
		最終頁に続く	

(54)【発明の名称】 エポキシ樹脂組成物

(57)【要約】

【構成】 下記一般式(1)で示されるエポキシ変性シ*



(但し、Rは1価の炭化水素基、R¹は芳香環及びエポキシ基をそれぞれ含有する有機基であって、1分子中に※



(但し、Rは1価の炭化水素基、R²は酸無水物基、フェノール性水酸基又はアミノ基含有の有機基であって、1分子中に少なくとも2個以上のR²基を有し、0<c<3、0<d<3、0<c+d<4である。)

【効果】 本発明に係る変性シリコンを主体とする樹脂骨格を持つエポキシ樹脂組成物は、相溶性が良好な

*シリコンと硬化剤として下記一般式(2)で示される変性シリコンよりなるエポキシ樹脂組成物。



※少なくとも2個以上のエポキシ基を有し、0<a<3、0<b<3、0<a+b<4である。)

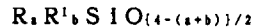


め透明で均一な硬化物を得ることができ、酸無水物の揮散による硬化不良がなく、室温でも十分に軟らかいため、応力特性に優れたものである。また、無機質充填剤を配合することにより、更に強靱な硬化物を得ることができる。

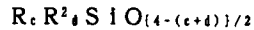
1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記一般式(1)で示されるエポキシ変性*



(但し、Rは1価の炭化水素基、R¹は芳香環及びエポキシ基をそれぞれ含有する有機基であって、1分子中に※



(但し、Rは1価の炭化水素基、R²は酸無水物基、フェノール性水酸基又はアミノ基含有の有機基であって、1分子中に少なくとも2個以上のR²基を有し、0<c<3、0<d<3、0<c+d<4である。)

【発明の詳細な説明】

【0001】

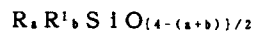
【産業上の利用分野】本発明は、薄膜硬化性に優れ、耐クラック性、耐溶剤性に優れた硬化物を与えるエポキシ樹脂組成物に関する。

【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】最近では、半導体素子の封止も従来の固形樹脂によるトランスファー成形から、液状樹脂によるベアチップの封止に変わりつつある。

【0003】現在市販されている液状封止材としてはエポキシタイプのエポキシ樹脂を酸無水物で硬化させるものが大部分であるが、この種のエポキシ樹脂組成物は硬くて脆いため容易にクラックが入ってしまい、高信頼性の半導体デバイスを液状樹脂で封止して製造することが困難である。

【0004】一方、イメージセンサーなどの透明封止材としては透明なゴム状のシリコーンが使用されているが、表面硬度が低いため、ゴム表面をガラス板で覆っている。この場合、コスト削減のため、市販されている透明なエポキシ樹脂での封止も検討されているが、この方法は、温度サイクルでの応力によるセンサー部での樹脂★



(但し、Rは1価の炭化水素基、R¹は芳香環及びエポキシ基をそれぞれ含有する有機基であって、1分子中に☆



(但し、Rは1価の炭化水素基、R²は酸無水物基、フェノール性水酸基又はアミノ基含有の有機基であって、1分子中に少なくとも2個以上のR²基を有し、0<c<3、0<d<3、0<c+d<4である。)

【0008】即ち、エポキシ変性シリコーンとしてはアリルグリシジルエーテルをヒドロキシシリル基含有のシリコーンに付加したものが現在では容易に入手可能であるが、この化合物は従来公知のエポキシ型のエポキシ樹脂やノボラック型エポキシ樹脂に相溶しないため白濁したり相分離して光学用途に使用できないばかりか、硬化反応中にシリコーンが滲み出すという問題がある。また硬化材として酸無水物を用いた場合、薄膜で硬化させようとすると酸無水物が容易に揮散して硬化不良となったり、表面部分が未硬化となってしまうという問題点もあ

2

*性シリコーンと硬化剤として下記一般式(2)で示される変性シリコーンよりなるエポキシ樹脂組成物。



※少なくとも2個以上のエポキシ基を有し、0<a<3、0<b<3、0<a+b<4である。)



★剥離や樹脂クラック、あるいは高温で変色し易いという欠点があり、まだ実用化には至っていない。また、LEDなども市販の透明なエポキシ樹脂で封止されているが、硬化時に発生する応力や低温での樹脂収縮応力で輝度に変化してしまう。

【0005】本発明は上記事情に鑑みなされたもので、各種電子部品の封止に有効に使用され、優れた薄膜硬化性を有すると共に、耐クラック性、耐溶剤性に優れた硬化物を与え、また良好な透明性を与えることが可能なエポキシ樹脂組成物を提供することを目的とする。

【0006】

【課題を解決するための手段及び作用】本発明者らは、上記目的を達成するため鋭意検討を進めた結果、下記一般式(1)で示されるエポキシ変性シリコーンと硬化剤として下記一般式(2)で示される変性シリコーンとを併用することにより、従来硬さ、脆さが指摘されていたエポキシ樹脂硬化物を柔軟化させて、低応力化することができ、また従来エポキシ樹脂にシリコーン成分を添加するとマイクロ相分離を起こし、硬化物の白濁が発生したが、シリコーン骨格にエポキシ樹脂又は硬化剤成分を導入することで透明性を持たせることができ、しかも従来の酸無水物硬化剤は加熱硬化時に揮散し、硬化不良や薄膜硬化性を低下させていたが、酸無水物変性シリコーンを使用することにより、かかる問題が解決できることを知見した。

【0007】



☆少なくとも2個以上のエポキシ基を有し、0<a<3、0<b<3、0<a+b<4である。)



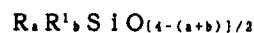
るが、本発明の式(1)、(2)の変性シリコーンを併用したエポキシ樹脂組成物を用いることで、透明性、応力特性に優れ、また薄膜硬化性に優れたエポキシ硬化物が得られることを見出したものである。

【0009】従って、本発明は、上記一般式(1)で示されるエポキシ変性シリコーンと硬化剤として上記一般式(2)で示される変性シリコーンよりなるエポキシ樹脂組成物を提供する。

【0010】以下、本発明について更に詳細に説明する。本発明のエポキシ樹脂組成物においては、エポキシ樹脂成分として下記式(1)で示される線状、環状又は三次元構造のエポキシ変性シリコーンを使用する。

【0011】

3



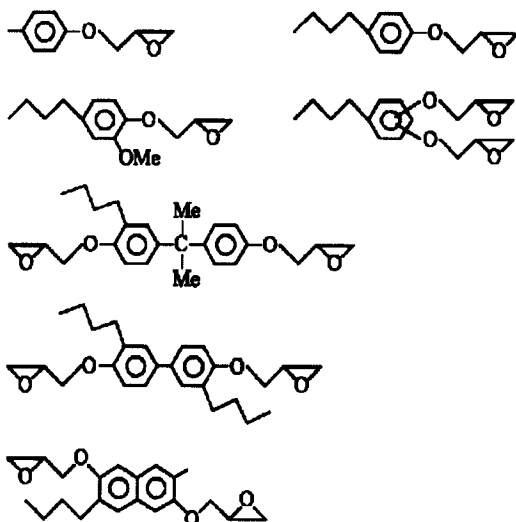
(但し、Rは1価の炭化水素基、R¹は芳香環及びエポキシ基をそれぞれ含有する有機基であって、1分子中に少なくとも2個以上のエポキシ基を有し、0<a<3、0<b<3、0<a+b<4である。)

【0012】ここで、Rは1価の炭化水素基であり、具体的には炭素数1~10の置換又は非置換のアルキル基、アリール基又はアラルキル基を示す。また、R¹は芳香環及びエポキシ基含有の有機基であり、具体的には下記のもの挙げられる。

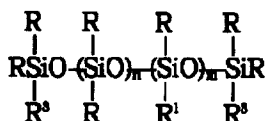
10

【0013】

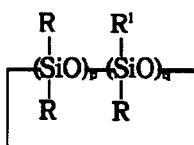
【化1】



20



... (1a)



... (1b)

(式中、R、R¹は上記と同様の意味を示し、R³はR又はR¹であり、0<n+m<1000、3<p+q<7 40
である。)

【0016】このようなエポキシ変性シリコーンとして具体的には下記のもの例示することができる。

【0017】

【化3】

4

... (1)

(但し、Meはメチル基を示す。)

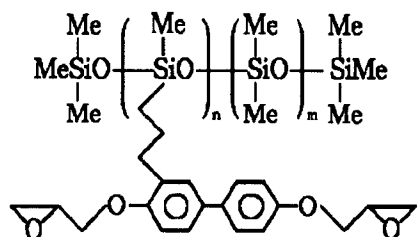
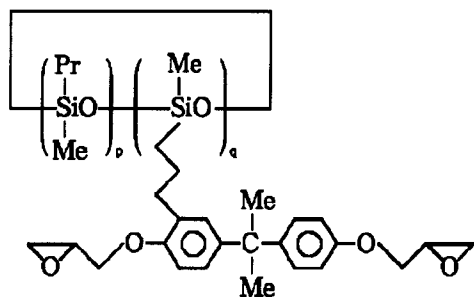
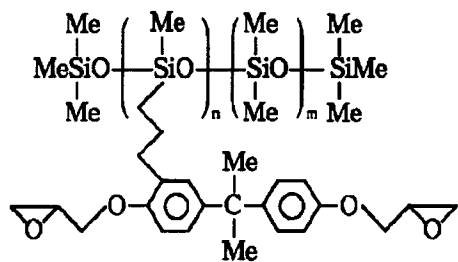
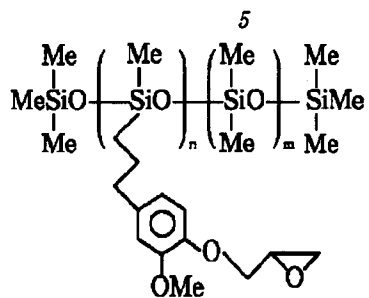
【0014】上記エポキシ変性シリコーンとしては、特に下記式(1a)、(1b)で示される線状又は環状のものが低応力化や組成物の低粘度化の点から好適である。

【0015】

【化2】

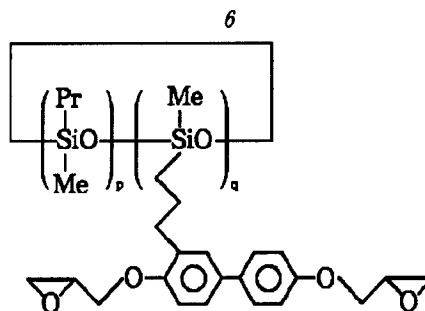
(4)

特開平6-306084

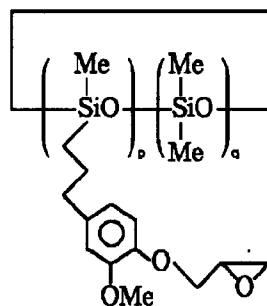


【0018】

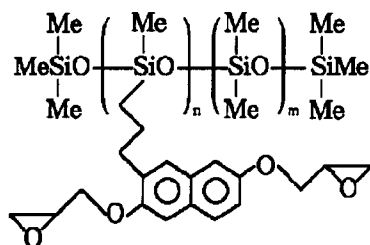
【化4】



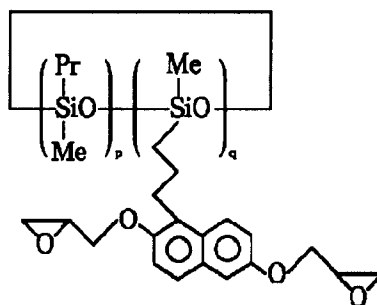
10



20

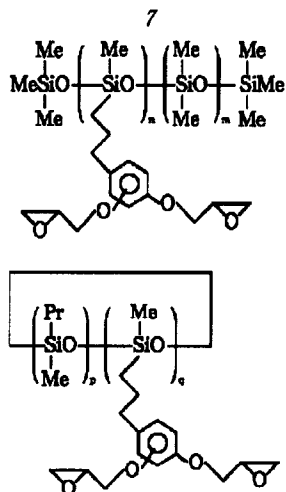


30



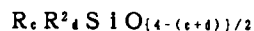
【0019】

40 【化5】



(但し、Meはメチル基、Prはn-プロピル基を示す。)

【0020】これらエポキシ変性シリコーンは従来公知のエポキシ樹脂と併用して使用してもよく、特に高温での強度を保持するためには併用することが推奨される。この場合、エポキシ樹脂としてはエビスタップのエポキシ樹脂、フェノールノボラックやクレゾールノボラック



(但し、Rは1価の炭化水素基、R²は酸無水物基、フェノール性水酸基又はアミノ基含有の有機基であって、1分子中に少なくとも2個以上のR²基を有し、0<c<3、0<d<3、0<c+d<4である。)

【0023】ここで、Rは上記式(1)で説明したもの

*ク型エポキシ樹脂、トリフェノールメタン型エポキシ樹脂、ビフェニル型エポキシ樹脂、ナフタレン環含有のエポキシ樹脂、脂環式エポキシ樹脂等が挙げられ、これらの1種又は2種以上を使用することができる。これらエポキシ樹脂を併用する場合、その割合は全エポキシ樹脂の10~90重量%、より好ましくは40~80重量%である。90重量%を超えると十分な低応力性が得られなくなり、10重量%未満では強度向上に十分効果がない場合が生じる。これらエポキシ樹脂の中でも液状のエポキシ樹脂組成物とする場合はエビスタップのエポキシ樹脂や脂環式のエポキシ樹脂が望ましい。また、粘度を著しく下げたいような場合、フェニルグリシジルエーテルのような希釈剤を適宜選択して使用することもできる。

【0021】本発明のエポキシ樹脂組成物は、硬化剤として下記一般式(2)で示される線状、環状又は三次元構造のエポキシ変性シリコーンを使用する。これらの変性シリコーン硬化剤を使用することで低応力性をはじめとして従来得られなかった特性を得ることができる。

【0022】

…(2)

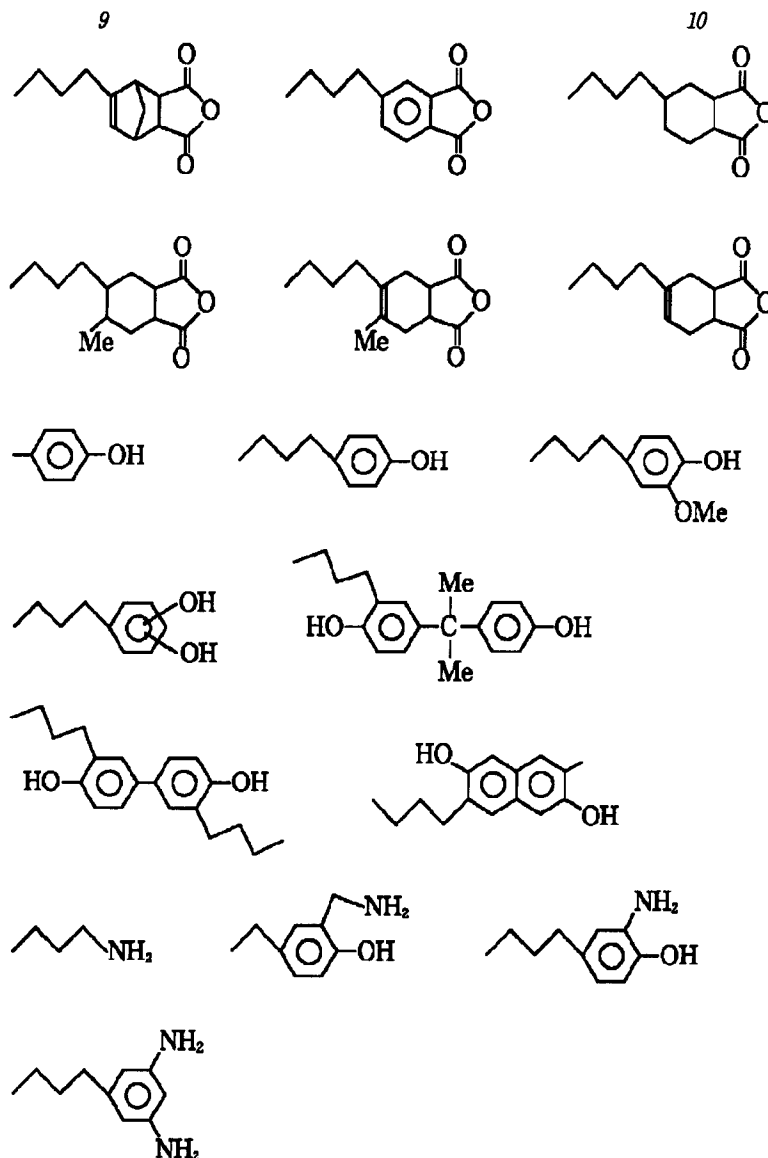
と同様であり、また、R²は酸無水物基、フェノール性水酸基又はアミノ基含有の有機基であり、具体的には下記のもの为例示される。

【0024】

【化6】

(6)

特開平6-306084



【0025】上記式(2)の変性シリコーンとしては、
特に下記式(2a)、(2b)で示されるものが好適で
ある。

*【0026】

【化7】

*



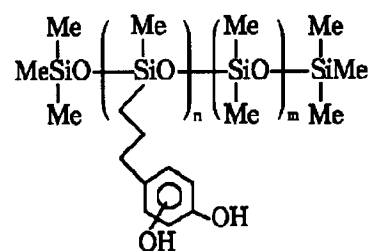
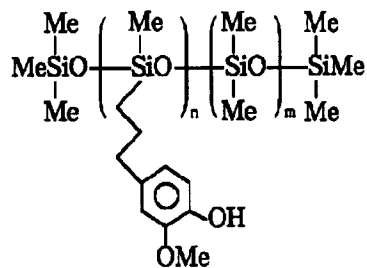
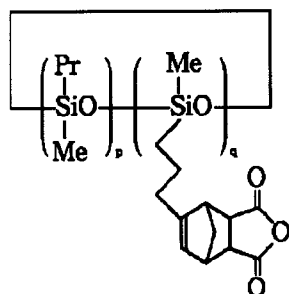
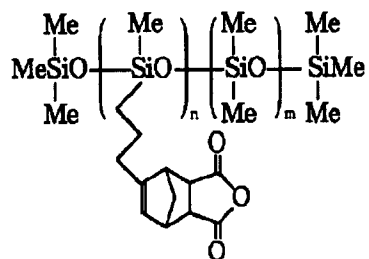
(式中、R、R²は上記と同様の意味を示し、R⁴はR又 である。)
はR²であり、0<m+n<1000、3<p+q<7 50 【0027】このような変性シリコーンとして具体的に

11

12

は下記のを例示することができる。

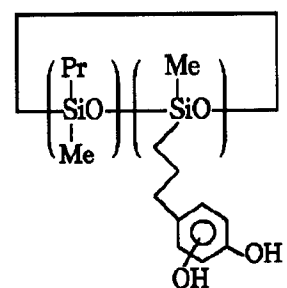
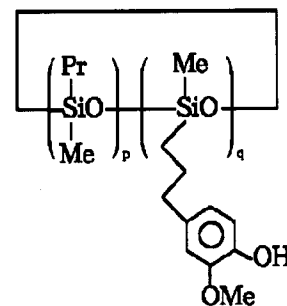
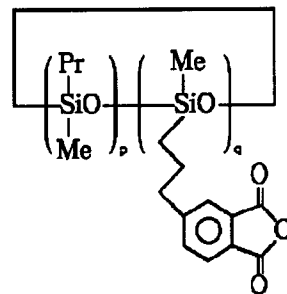
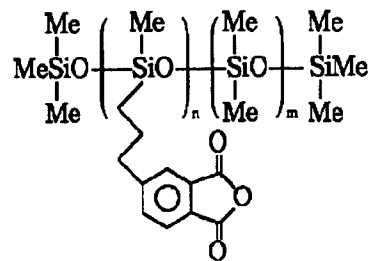
【0028】



【0029】

* 【化8】

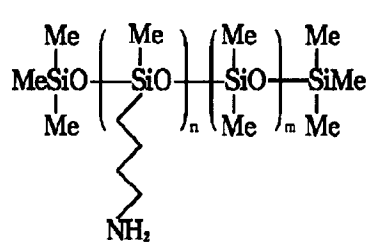
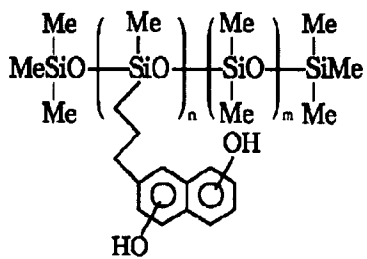
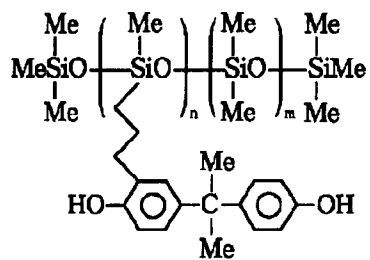
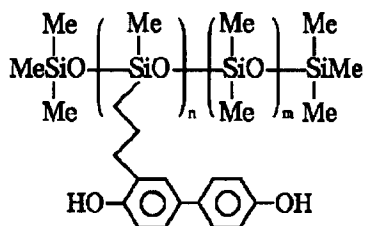
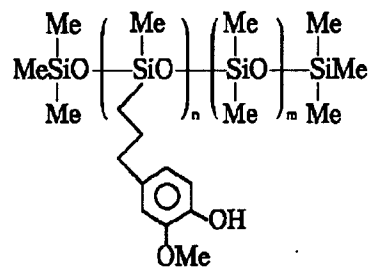
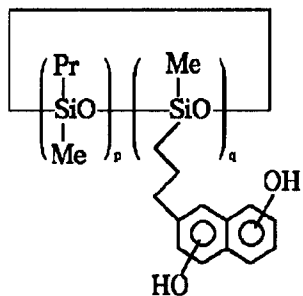
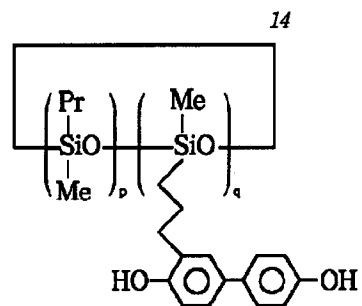
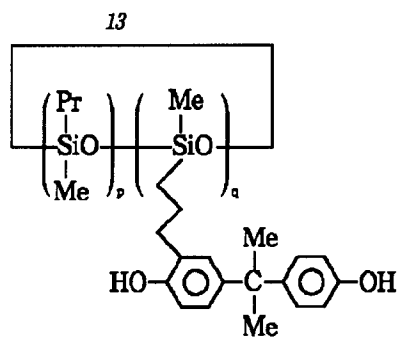
*



【化9】

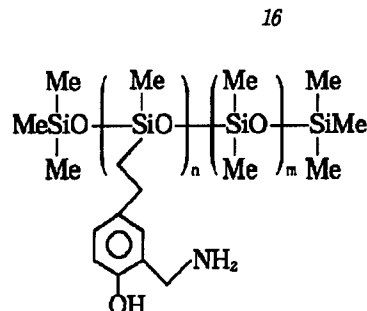
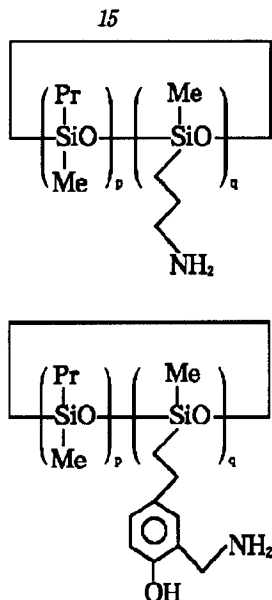
(8)

特開平6-306084



【0030】

【化10】



(但し、Meはメチル基、Prはn-プロピル基を示す。)

【0031】これら硬化剤としての変性シリコーンは従来公知の硬化剤を併用して使用してもよい。かかる硬化剤としてはフェノール樹脂、テトラヒドロ無水フタル酸などの従来より公知の酸無水物、アミン化合物等が挙げられる。これら硬化剤を併用する場合、その割合は全硬化剤の10～90重量%、より好ましくは40～80重量%である。90重量%を超えると十分な低応力性が得られなくなり、10重量%未満では強度向上に効果がない場合が生じる。これら硬化剤の中でも、液状のエポキシ樹脂組成物とする場合は酸無水物タイプの硬化剤が望ましい。また、ここに挙げたような硬化剤は2種類以上を併用して使用してもよい。

【0032】本発明の組成物において、エポキシ基と硬化剤との当量比はエポキシ基1に対し0.5～2、望ましくは0.9～1.5の範囲である。

【0033】また、エポキシ基と硬化剤の反応を迅速に行うために、リン化合物、アミン誘導体、シクロアミン類、イミダゾール誘導体等の硬化促進剤を用いることが望ましい。

【0034】これらの硬化促進剤の使用量は、エポキシ樹脂と硬化剤の合計量100重量部当り0.05重量部から10重量部が望ましい。0.05重量部未満では十分な硬化促進作用が得られない場合があり、10重量部を超えると十分な可使時間が得られない場合がある。

【0035】本発明の組成物には、必要により無機質充填剤を使用することができる。無機質充填剤は樹脂組成物の膨張係数を小さくし、半導体素子等のインサート物に加わる応力を低下させるためのものである。具体例としては、破砕状、球状の形状を持った溶融シリカ、結晶性シリカが主に用いられる。この場合、硬化物の低膨張化と作業性を両立させるためには球状と破砕品のブレンド

ド、あるいは球状品のみを用いた方がよい。また、無機質充填剤としては、この他にアルミナ、窒化ケイ素、窒化アルミ、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、ボロンナイトライド、ガラス繊維、ケイ酸カルシウムなども使用可能である。なお、この種の無機質充填剤は予めシランカップリング剤で表面処理して使用することができる。また、二液タイプのシリコーンゴムやシリコーンゲルで無機質充填剤表面を処理してもよい。

【0036】無機質充填剤の平均粒径としては5～20ミクロンのものが好ましい。また、無機質充填剤の充填量はエポキシ樹脂と硬化剤の合計量100重量部に対し50～800重量部が好ましく、50重量部未満では膨張係数が大きくなり、半導体素子に加わる応力が増大し、素子特性の劣化を招く場合が生じ、また800重量部を超えると組成物の粘度が高くなり、流動性の低下のため作業性が悪くなる場合が生じる。

【0037】本発明には、更に本発明のエポキシ樹脂組成物の硬化物に可撓性や強靱性を付与するため、各種有機合成ゴム、メタクリル酸メチル-スチレン-ブタジエン共重合体、スチレン-エチレン-ブテン-スチレン共重合体などの熱可塑性樹脂、シリコーンゲルやシリコーンゴムなどの微粉末を添加することができる。

【0038】また、本発明の組成物には、必要に応じ、カルナバワックス、高級脂肪酸、合成ワックス類などの離型剤、更にシランカップリング剤、酸化アンチモン、リン化合物などを配合してもよい。

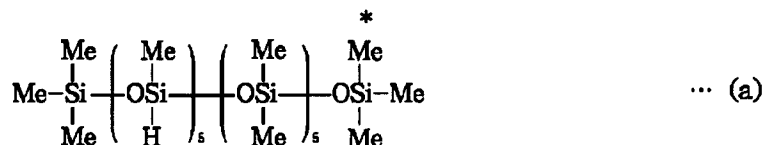
【0039】本発明の組成物は、上記成分を混合することにより製造することができ、またこの組成物を成形する場合はポッティング、キャストイングなどの成形方法を採用することができる。更に、硬化条件としては80～100℃で1～2時間程度硬化させた後、120～150℃で3～8時間程度硬化させるステップキュア方式を採用することができる。

【0040】

【発明の効果】本発明に係る変性シリコーンを主体とする樹脂骨格を持つエポキシ樹脂組成物は、相溶性が良好なため透明で均一な硬化物を得ることができ、酸無水物の揮散による硬化不良がなく、室温でも十分に軟らかいため、応力特性に優れたものである。また、無機質充填剤を配合することにより、更に強靱な硬化物を得ることができる。

【0041】このため、本発明のエポキシ樹脂組成物はラインセンサー、エリアセンサー、イメージセンサーなどの透明性を要求される液状封止材の用途に好適であり、無機質充填剤を含有させたものは更に低応力となるため各種の高信頼性半導体デバイスの封止に好適である。

【0042】

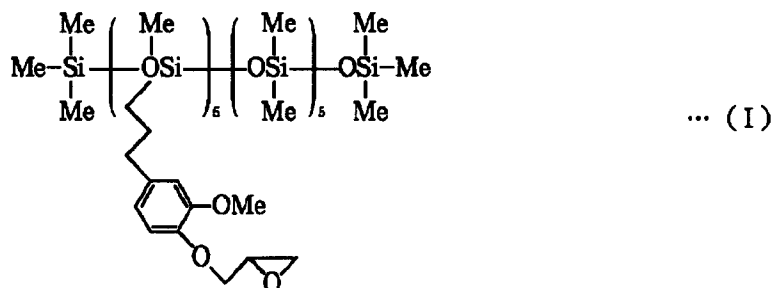


反応後、低留分を留去したところ、生成物64.1g 20%た。

(収率83%)が得られた。この生成物についてNM 【0045】

R、¹R、元素分析を測定したところ、下記の構造式 【化12】

(I)を有する有機珪素化合物であることが確認され※

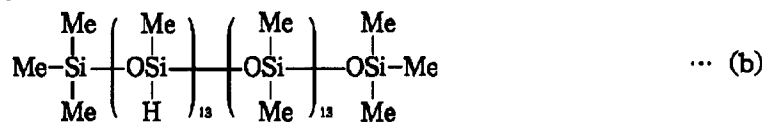


【0046】【製造例2】製造例1で使用了四つロフラスコ中で、4-アリル-3-メトキシグリシルフェニルエーテル68.7g(0.31mol)、トルエン250g及び塩化白金酸のトルエン溶液(白金含有量0.5重量%)0.3gを仕込み、112℃に加熱しながら★

★これに下記式(b)の有機珪素化合物38.2g(0.02mol)を約30分間で滴下した。滴下終了後、還流温度で3時間反応を行わせた。

【0047】

【化13】



反応後、低留分を留去したところ、生成物88.1g

(収率92%)が得られた。この生成物についてNM

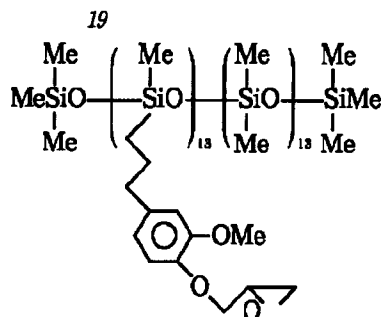
R、¹R、元素分析を測定したところ、下記の構造式

(II)を有する有機珪素化合物であることが確認され

た。

【0048】

【化14】



20

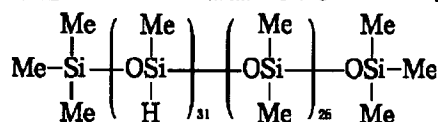
... (II)

【0049】〔製造例3〕製造例1で使用了四つロフラスコに、4-アリル-3-メトキシグリシルフェニルエーテル66.1g (0.30モル)、トルエン250g及び塩化白金酸のトルエン溶液(白金含有量0.5重量%)0.3gを仕込み、112℃に加熱しながらこ

10*れに下記式(c)の有機珪素化合物39.6g (0.01モル)を約30分間で滴下した。滴下終了後、還流温度で3時間反応を行わせた。

【0050】

【化15】



... (c)

反応後、低留分を留去したところ、生成物80.0g

※れた。

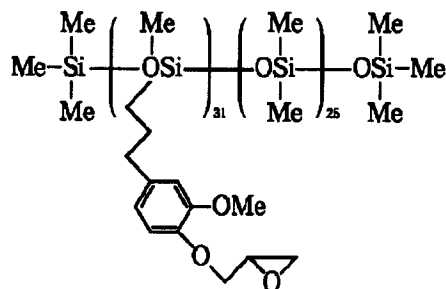
(収率84.5%)が得られた。この生成物についてN

20 【0051】

MR、IR、元素分析を測定したところ、下記の構造式

【化16】

(III)を有する有機珪素化合物であることが確認さ※



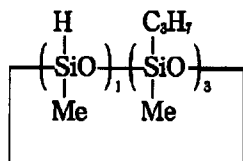
... (III)

【0052】〔製造例4〕製造例1で使用了四つロフラスコに、4-アリル-3-メトキシグリシルフェニルエーテル29.1g (0.13モル)、トルエン200g及び塩化白金酸のトルエン溶液(白金含有量0.5重量%)0.1gを仕込み、112℃に加熱しながらこ

★れに下記式(d)の有機珪素化合物40.3gを約30分間で滴下した。滴下終了後、還流温度で3時間反応を行わせた。

【0053】

【化17】



... (d)

反応後、低留分を留去したところ、生成物61.7g

た。

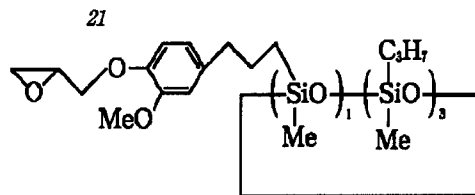
(収率96%)が得られた。この生成物についてNM

【0054】

R、IR、元素分析を測定したところ、下記の構造式

【化18】

(IV)を有する有機珪素化合物であることが確認され



22

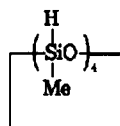
... (IV)

【0055】〔製造例5〕製造例1で使用了四つロフ
ラスコに、4-アリル-3-メトキシグリシジルフェニ
ルエーテル63.4g(0.29モル)、トルエン25
0g及び塩化白金酸のトルエン溶液(白金含有量0.5
重量%)0.3gを仕込み、112℃に加熱しながらこ*

*れに下記式(e)の有機珪素化合物14.4g(0.0
6モル)を約30分間で滴下した。滴下終了後、還流温
度で3時間反応を行わせた。

【0056】

【化19】



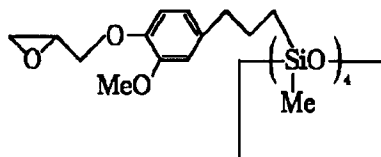
... (e)

反応後、低留分を留去したところ、生成物60.0g
(収率89%)が得られた。この生成物についてNM
R、IR、元素分析を測定したところ、下記の構造式
(V)を有する有機珪素化合物であることが確認され※20

※た。

【0057】

【化20】



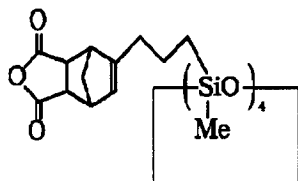
... (V)

【0058】〔製造例6〕製造例1で使用了四つロフ
ラスコに、無水アリルナジック酸81.5g(0.40
モル)、トルエン300g及び塩化白金酸のトルエン溶
液(白金含有量0.5重量%)0.3gを仕込み、11
2℃に加熱しながらこれに上記式(e)の有機珪素化合
物14.8g(0.06モル)を約30分間で滴下し
た。滴下終了後、低留分を留去したところ、生成物6★

★9.8g(収率72%)が得られた。この生成物につい
てNMR、IR、元素分析を測定したところ、下記の構
造式(VI)を有する有機珪素化合物であることが確認
された。

【0059】

【化21】



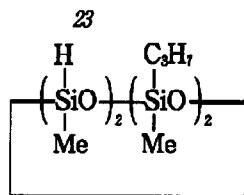
... (VI)

【0060】〔製造例7〕製造例1で使用了四つロフ
ラスコに、無水アリルナジック酸54g(0.53モ
ル)、トルエン250g及び塩化白金酸のトルエン溶液
(白金含有量0.5重量%)0.4gを仕込み、112
℃に加熱しながらこれに下記式(f)の有機珪素化合物
25.9g(0.16モル)を約30分間で滴下した。
滴下終了後、低留分を留去したところ、生成物71g

40 (収率87%)が得られた。この生成物についてNM
R、IR、元素分析を測定したところ、下記の構造式
(VII)を有する有機珪素化合物であることが確認
された。

【0061】

【化22】

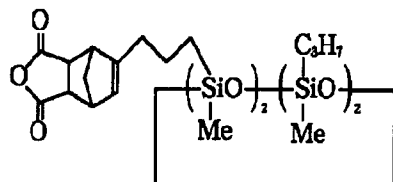


24

... (f)

【0062】

* * 【化23】



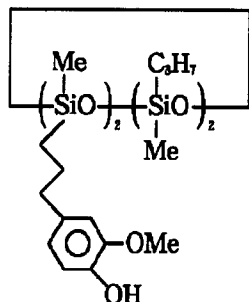
... (VI)

【0063】〔製造例8〕製造例1で使用した四つ口フラスコに、4-アリル-3-メトキシグリシジルフェニルエーテル66.8g(0.41モル)、トルエン150g及び塩化白金酸のトルエン溶液(白金含有量0.5重量%)0.48gを仕込み、112℃に加熱しながらこれに上記式(f)の有機珪素化合物60g(0.19モル)を約30分間で滴下した。滴下終了後、低留分を※20

※留去したところ、生成物116.4g(収率96%)が得られた。この生成物についてNMR、IR、元素分析を測定したところ、下記の構造式(VIII)を有する有機珪素化合物であることが確認された。

【0064】

【化24】



... (VII)

【0065】〔実施例1~12、比較例1、2〕上記製造例で得られた変性シリコン、及びエポキシ樹脂としてビスフェノールA型エポキシ樹脂(商品名RE310、室温で液状、日本化薬社製)、酸無水物硬化剤としてメチルヘキサヒドロ無水フタル酸(商品名MH700、室温で液状、新日本理化学社製)、硬化促進剤として1-メチル-2-エチルイミダゾール(商品名キュアゾール1M2WZ、室温で液状、四国化成工業社製)、シリカ系無機質充填剤(商品名FB35、平均粒径10.3μm、電気化学工業社製)をそれぞれ表に示す量で使

40 用し、ゲートミキサーを用いて混合した。

【0066】混合後、それぞれの組成物について次に示されるような試験を行い、その特性を評価した。結果を表に示す。

(1) ゲル化時間

組成物のゲル化時間を150℃で測定した。

(2) 表面硬度

組成物をアルミシャーレに厚さ3mmとなるように入れ、100℃で1時間前硬化させた後、150℃で4時間硬化させた。その硬化物の表面硬度をパーコール硬度

計(GYZ935)で測定した。

(3) 耐溶剤性

表面硬度を測定した硬化物をアセトン中に20時間室温で放置し耐溶剤性を調べた。

◎: 変化なし、○: 表面部膨潤、×: 溶解

(4) 薄膜硬化性

組成物をガラス板上に50ミクロンの厚みにスクリーン印刷した後、100℃で1時間、150℃で4時間硬化させた。この試験片をアセトン中に4時間放置し、その表面状態を観察した。

◎: 変化なし、○: 表面部膨潤、×: 溶解

(5) 耐クラック性

アルミシャーレ中に直径3cm程度のナットを置き、これに組成物を注型した後、100℃で1時間、150℃で4時間の硬化を行った。硬化サンプルを直接150℃の炉から取り出し、-70℃のドライアイス-メタノール中に浸漬しクラックの発生状況を観察した。試験サンプル5個中でクラックの入ったサンプル数を示した。

【0067】

【表1】

	実 施 例								比較例
	1	2	3	4	5	6	7	8	1
式 (I) の 化 合 物	46.9						56.0		
” (II) ”				52.2					
” (III) ”					60.0				
” (IV) ”		38.6	69.5						
” (V) ”						46.8		49.8	
” (VI) ”			30.5	47.8	40.0	53.2			
” (VII) ”	53.1	61.4							
” (VIII) ”							44.0	50.2	
ビスフェノールA型 エポキシ樹脂									53.7
メチルヘキサヒドロ 無水フタル酸									46.3
1-メチル-2-エチル イミダゾール	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
シリカ系無機質充填剤									
ゲル化時間	133	141	145	127	125	103	130	109	120
表面硬度	68	76	15	80	78	78	72	74	97
耐溶剤性	◎	◎	○	◎	◎	◎	◎	◎	×
薄膜硬化性	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	×
耐クラック性	0	0	0	1	0	0	0	0	5

【0068】

【表2】

	実 施 例				比較例
	9	10	11	12	2
式 (I) の 化 合 物					
“ (II) ”			52.2		
“ (III) ”					
“ (IV) ”	49.6	69.5		49.6	
“ (V) ”					
“ (VI) ”	20.4	30.5	47.8	20.4	
“ (VII) ”					
“ (VIII) ”					
ビスフェノールA型 エポキシ樹脂	16.1			16.1	53.7
メチルヘキサヒドロ 無水フタル酸	13.9			13.9	46.3
1-メチル-2-エチル イミダゾール	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
シリカ系無機質充填剤		100	100	100	100
ゲル化時間	119	143	128	120	118
表面硬度	82	89	92	98	—
耐溶剤性	○	○	◎	○	×
薄膜硬化性	○	◎	◎	○	×
耐クラック性	1	0	0	0	3

【0069】実施例1～9の無機質充填剤を含有しないタイプの硬化物はいずれも淡黄色透明又は淡褐色透明で

あり、相溶性に優れた均一なものであった。

フロントページの続き

(72)発明者 新井 一弘
群馬県碓氷郡松井田町大字人見1番地10
信越化学工業株式会社シリコン電子材料
技術研究所内

(72)発明者 土橋 和夫
群馬県碓氷郡松井田町大字人見1番地10
信越化学工業株式会社シリコン電子材料
技術研究所内

(72)発明者 若尾 幸
群馬県碓氷郡松井田町大字人見1番地10
信越化学工業株式会社シリコン電子材料
技術研究所内